

URZĄD PATENTOWY



c22d 1/24

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 7525.

Kl. 40 c N

Max Speichert
(Berlin-Tempelhof, Niemcy).

1/24

Sposób otrzymywania stopów ołowiu i cyny z odpadków hut, przerabiających rudy ołowiane, zapomocą elektrolizy.

Zgłoszono 7 czerwca 1926 r.

Udzielono 12 maja 1927 r.

Pierwszeństwo: 17 czerwca 1925 r. (Niemcy).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu przeróbki odpadków powstających przy hutniczej przeróbce rud ołowianych i zawierających oprócz ołowiu i cyny także inne domieszki, zwłaszcza ołów, antymon i arsen.

Odpadki takie powstają nie tylko przy przeróbce rud ołowiu, lecz także przy hutniczej przeróbce popiołów i podobnych odpadków.

Tak np. przy przeróbce rud ołowianych otrzymuje się jako odpadki procesów rafinowania szumowiny czyli tak zwane odpadki przejściowe, które według Köglera „Taschenbuch für Berg-und Hüttenleute“, 1924, str. 1270, mają następujący skład procentowy

	Pył cynowy	Szumo- winy I	Szumo- winy arsenu	Szumo- winy anty- monu	Od- padki przej- ściowe
Cyna	13,50	11,75	5,38	1,91	2,69
Arsen	0,66	8,88	11,71	3,14	2,95
Antymon	8,34	13,60	5,78	23,39	11,34
Ołów	77,50	65,76	77,35	71,55	83,00

Produktów tych nie można przerabiać samoistnie w sposób ekonomiczny, a więc używa się je jako dodatki przy stapianiu bogatych w ołów popiołów, żużli i t. d., aby zużytkować zawarte w nich metale. Znane metody tego rodzaju przeróbki wymagają jednak wiele czasu, gdyż np. rafinacja ołowiu, zawierającego dużo arsenu i antymonu wymaga do 20 dni. Wobec

tego metoda prowadząca prędzej do celu jest bardzo pożądana.

Zależnie od stosunku zawartości cyny i antymonu do ołowiu zestawia się przy przetapianiu dwie grupy materiałów surowych, które przetapia się początkowo oddzielnie na surowy ołowio-antymon i ołowio-cynę. Przeciętny skład procentowy tych produktów jest następujący:

	Ołowio-antymon	Ołowio-cyna
Ołów	50 — 80%	20 — 50%
Cyna	5 — 15%	40 — 60%
Antymon	15 — 30%	5 — 10%
Arsen około	1%	ok. 0,5%
Miedź	5 — 10%	3 — 6%

Produkty te muszą być wielokrotnie poddawane procesom wydzielania i rafinacji zanim otrzyma się produkt handlowy. Ponieważ w czasie procesów wydzielania polegających na frakcjonowaniu, powstaje znowu wiele odpadków, więc ilość produktów zdolnych do handlu jest mała i zaledwie wystarcza na pokrycie kosztów. Ostatecznie odpadki wyżej wymienionych procesów przeróbki ołowio-antymonu i ołowio-cyny mają przeciętnie następujący skład procentowy: ołów 10 — 20%, cyna 10 — 40%, antymon 10 — 30%, miedź 10 — 40%, arsen 1 — 2%. W analizie tej nie uwzględniono siarki i żelaza. Ponieważ tych ostatnich odpadków nie spożytkowuje się, więc traci się w nich znaczne ilości cennych metali.

Jeżeli się porówna wyżej podane analizy, to dochodzi się do wyniku, że przeciętny skład stopów otrzymywanych z wspomnianych szumowin i t. d. jest taki, że przetwarzając wszystkie wymienione odpadki razem, bez frakcjonowania, możnaby otrzymać stop, którego przeciętny skład byłby następujący: ołów 75,03%, cyna 7,05%, antymon 12,49%, arsen 5,47%.

Skład ten jest bardzo podobny do składu stopu, jakoby się otrzymało bez roz-

dzielania surowego ołowio-antymonu i ołowio-cyny.

W myśl wynalazku można otrzymywać stop o takim, lub podobnym składzie, sposobem znacznie prostszym i tańszym, niż dotychczas.

Nowy sposób polega na tem, że z wymienionych wyżej stopów robi się elektrody, służące jako anody w elektrolitycznej kąpeli, która może rozpuszczać ołów i cynę, a nie działa na domieszki niepożądane w stopie ołowiu i cyny.

Bardzo dobre do tego celu są anody zawierające około 60 — 90% składników (ołów i cyna) rozpuszczalnych w elektrolicie i około 10 — 40% domieszek nierozpuszczalnych (miedź, antymon, arsen).

Jako elektrolit nadaje się najlepiej kwaśny roztwór fluorku krzewu i ołowiu, przyczem w pewnych wypadkach dobrze jest elektrolit ogrzewać.

Jeżeli np. podda się elektrolizie w kwaśnym roztworze fluorku krzemowo - ołowiowego anodę zawierającą około 70% składników rozpuszczalnych i około 30% składników nierozpuszczalnych w elektrolizie, to przy odpowiednim doborze napięcia i natężenia prądu osadza się na katodzie równocześnie ołów i cyna, tak że otrzymuje się stop tych metali zawierający zaledwie ślady miedzi i arsenu, oraz bardzo mało antymonu (najwyżej 1%). Napięcie niepowinno przekraczać 0,8 V, natężenie zaś prądu w normalnych wypadkach powinno wynosić 100 — 300 A/m². Ponieważ można przyjąć, że w kwasie fluorokrzemowodorowym nie są rozpuszczalne metale dające się strącać zapomocą siarkowodoru i siarczku amonu, więc elektrolit jest bardzo trwały, a tem samem małe jest niebezpieczeństwo przechożenia zanieczyszczeń w stop ołowiu i cyny, osadzający się na katodzie. Przy dostatecznej zawartości antymonu, pozostałość anodowa posiada charakter metaliczny, a kształt anody jest po ukończeniu

elektrolizy niezmieniony, tak że pozostałości mogą być łatwo przerabiane znanymi metodami. Podobnie też można spożytkowywać mułki anodowe. Elektrolizie przeszkadza tylko zbyt wielka zawartość arsenu oraz siarki, i dlatego zawartość tych domieszek w anodzie nie powinna przekraczać 1%, gdyż w przeciwnym razie zmniejsza się ilość uzyskiwanego stopu ołowiu i cyny.

Zamiast kwaśnego roztworu fluorku ołowianego można też użyć kwaśny roztwór nadchloranu ołowiu, jednak stosowanie tego roztworu nie zaleca się przy produkcji masowej, gdyż pozostałość anodowa, zachowująca i w tym wypadku kształt anody, zawiera oprócz metali także chlorany i t. d., a więc nawet po najdokładniejszym wypłókaniu grozi wybuchem w czasie przetapiania.

Elektrolit przyrządza się w ten sposób, że w handlowym kwasie fluorokrzemowodorowym rozpuszcza się technicznie czysty węglan ołowiu, albo ołów ubogi w srebro, aż do osiągnięcia pożądanego stężenia, które powinno wynosić średnio 16° Bé. Dodatek wolnego kwasu jest potrzebny i wynosi zazwyczaj około 15%. Ze wzrostem zawartości cyny (zwłaszcza gdy zawartość cyny przewyższa zawartość ołowiu) dobrze jest zwiększyć zawartość wolnego kwasu do 20 — 25%, aby uniknąć w pozostałości anodowej zawartości cyny przewyższającej 10—15%. Napięcie w kąpeli wynosi 0,7 — 0,8 V, a jest wyższe gdy surowy materiał zawiera większą ilość siarki; wtedy wzrasta również ilość pozostałości anodowej. Natężenie prądu powinno wynosić średnio 150 A/m², gdyż wtedy stop ołowiu i cyny osiada mocno i równomiernie, bez wytwarzania narośli, tak że otrzymane płyty można łatwo wyjąć z kąpeli i bezpiecznie przenosić. Przepływ cieczy odbywa się z szybkością 15 — 20 litrów/min. Ogrzewanie elektrolitu nie jest naogół konieczne,

lecz wpływa korzystnie przy wielkich wartościach cyny, przyczem temperatura elektrolitu powinna wynosić około 30 — 40°C. Ponieważ elektrolit rozpuszcza zaledwie ślady innych metali i na anodzie nie zachodzą żadne reakcje chemiczne, a więc wyzyskuje się około 90% prądu, a nawet więcej. Jako naczynia do elektrolizy nadają się najlepiej modrzewiowe skrzynie wysmarowane smołą i całą kąpiel zasila się prądem o natężeniu około 2500 — 3000 A. Na wytworzenie 100 kg stopu ołowiu i cyny zużywa się około 300 kg materiału surowego.

Przykład I.

Katoda: ołów elektrolityczny.

Anoda: 45% Sn; 10 Sb; 4 Cu; 0,8 As; 40 Pb; 0,2% żelaza i siarki;

Elektrolit: roztwór fluorku krzemowo-ołowiowego o 16° Bé z dodatkiem 25% wolnego H₂SiF₆ natężenie prądu 150 A/m²;

Napięcie w kąpeli: 0,7 V.

Na katodzie otrzymano stop zawierający: 63,2% Sn; 0,2 Sb; 0,0 As; ślady Cu; 36,6 Pb. Pozostałość anodowa miała skład: 21,7% Sn; 48,2 Sb; 1,1 As; 11,0 Cu; 2,2 Pb. Elektrolit mógł być używany dalej.

Przykład II. Katoda: ołów elektrolityczny. Anoda: 31,0 Sn; 15,0 Sb; 3,4 Cu; 0,36 As; 50,3 Pb. Elektrolit: roztwór fluorku krzemowo-ołowiowego o 16° Bé z dodatkiem 10% wolnego H₂SiF₆. Napięcie i natężenie prądu jak w przykładzie pierwszym. Na katodzie otrzymano stop zawierający: 24,5 Sn; 2,1 Sb; ślady Cu i As; 73,4% Pb. Pozostałość anodowa: 46,4% Sn; 31,5 Sb 9,3 Cu; 0,8 As; 12,2 Pb. Elektrolitu nie badano.

W przykładzie drugim uzyskano na katodzie 59% cyny i 93,3% ołowiu z anody.

Pozostałość anodowa wynosi, zależnie od warunków, 15 — 25% materiału anody i zależy przede wszystkim od:

1. ilości zanieczyszczeń,
2. składu chemicznego elektrolitu,
3. zawartości w surowej anodzie.

Pozostałość anodowa jest podobna pod względem składu do odpadków otrzymywanych przy hutniczym procesie wydzielania składników, lecz otrzymuje się po jednym zabiegu roboczym.

Dalsza przeróbka tych odpadków drogą suchą jest bardzo trudna, lecz można ją łatwo przeprowadzić drogą elektrochemiczną.

Opisana metoda, będąca przedmiotem wynalazku, prowadzi do celu znacznie prostszą drogą, niż stosowane dotąd metody hutnicze: rafinacji i wydzielania, przy czym otrzymuje się od razu produkt handlowy i odpadki, które można jeszcze dalej przerabiać bez trudności i prawie bez strat.

Nowa metoda ma przede wszystkim następujące zalety: 1) przeróbka jest szybka i łatwa; 2) koszty są minimalne przy niskich cenach prądu; 3) daleko idące odzyskanie cyny z odpadków; 4) niema strat wskutek powstawania lotnego pyłu, żużla i t. d.; 5) możliwość przeróbki odpadków ubogich w cynę, niedających się przerabiać ekonomicznie innymi sposobami.

Opisany sposób wyrobu stopów ołowiu i cyny zapomocą elektrolizy jest zupełnie nowy w hutnictwie ołowiu, choć stanowi zastosowanie znanych metod elektrolitycznego oczyszczania metali do wyrobu stopów, których otrzymywanie innymi sposobami byłoby zbyt kosztowne. Ponieważ prawie wszystkie metale dające się strącać zapomocą siarkowodoru i siarczanu amonu nie rozpuszczają się prawie zupełnie w zaleconych elektrolitach, a więc zanieczyszczenie tymi metalami materiałów surowych, przerabianych na stopy ołowiu

i cyny, nie posiada znaczenia, a nawet można rozmyślnie zwiększać ich zawartość w mułku anodowym, gdyż metale te mogą być wartościowe (np. metale szlachetne, nikiel i t. d.).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania stopów ołowiu i cyny z odpadków hut przerabiających rudy ołowiu, przy czym stopy te mogą zawierać jeszcze inne domieszki jak miedź, antymon i arsen, pochodzące również z materiałów surowych użytych do wyrobu wymienionych stopów, znamienny tem, że polega na elektrolizie, przy czym anody są wykonane ze stopów stanowiących odpadki hut przerabiających rudy ołowiane, natomiast elektrolit jest tak dobrany, że może rozpuszczać ołów i cynę, a nie rozpuszcza (znaczniejszych ilości) metali, któreby mogły zanieczyścić wyrobiony stop.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się anodę zawierającą około 70% składników rozpuszczalnych (ołów i cyna) i około 30% nierozpuszczalnych zanieczyszczeń (zwłaszcza miedź, antymon i arsen), w elektrolicie — stanowiącym kwaśny roztwór fluorku krzemo-ołowiowego.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że elektrolit stosuje się w stanie ogrzanym.

Max Speichert.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.